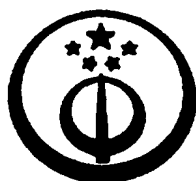


[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1105343A



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94118132.4

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C03C 3/11

[43]公开日 1995年7月19日

[22]申请日 94.11.2

[30]优先权

[32]93.11.3 [33]CS[31]2338-93

[71]申请人 化学技术大学

地址 捷克布拉格

[72]发明人 拉达·米洛斯拉夫

沙射克·拉吉斯拉夫

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 刘国平

C03C 3/095 C03C 3/087

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 折射率高于1.52的无铅晶体玻璃

[57]摘要

本发明提供一种折射率高于1.52的无铅晶体玻璃,该玻璃用于人工和机器制造实用玻璃器皿,特别是那些具有豪华的特征、高的光泽和透光性且抗水解性,适用于多种装饰及抛光的加工方法。该种玻璃含有硅、铝、锆、钡、钛、钙、镁、锌、钾、钠、锶、铁氧化物、硫酸盐和氟化物,以及至少一种选自钨、钽、铌、钴、镍、锰氧化物和硒化合物的组分。

(BJ)第1456号

BEST AVAILABLE COPY

## 权 利 要 求 书

1、折射率大于1.52、特别适用于人工或机器制造实用玻璃产品的无铅晶体玻璃，含有二氧化硅 $\text{SiO}_2$ ，氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，二氧化锆 $\text{ZrO}_2$ ，二氧化铪 $\text{HfO}_2$ ，二氧化钛 $\text{TiO}_2$ ，氧化钙 $\text{CaO}$ ，氧化镁 $\text{MgO}$ ，氧化锌 $\text{ZnO}$ ，氧化钾 $\text{K}_2\text{O}$ ，氧化钠 $\text{Na}_2\text{O}$ ，三氧化铋 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，三氧化铁 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，硫酸盐、氯化物以及至少一种选自氧化铒 $\text{Er}_2\text{O}_3$ ，氧化钕 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ，氧化铈 $\text{CeO}_2$ ，氧化钴 $\text{CoO}$ ，氧化镍 $\text{NiO}$ ，氧化锰以及硒化合物的组分，其特征在于，其组成为：含量50至75%（重量）的二氧化硅 $\text{SiO}_2$ ，0.05%至10%（重量）的氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，0.05至15%（重量）的二氧化锆 $\text{ZrO}_2$ ，0.001至2.5%（重量）的二氧化铪，0.001至5%（重量）的二氧化钛 $\text{TiO}_2$ ，2至9%（重量）的氧化钙 $\text{CaO}$ ，0.001至6%（重量）的氧化镁 $\text{MgO}$ ，0.05至10%（重量）的氧化锌 $\text{ZnO}$ ，0.1至10%（重量）的氧化钾 $\text{K}_2\text{O}$ ，5至16%（重量）的氧化钠 $\text{Na}_2\text{O}$ ，0.05至2.5%（重量）的三氧化铋 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，在0.005至0.035%（重量）范围内的以三氧化铁 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表示的总铁量，同时，该玻璃进一步包含0.0001至1.25%（重量）的硫酸盐 $\text{SO}_4^{2-}$ 和氯化物 $\text{Cl}^-$ ，以及0.000005至0.8105%（重量）的至少一种选自氧化铒 $\text{Er}_2\text{O}_3$ ，氧化钕 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ，氧化铈 $\text{CeO}_2$ ，氧化钴 $\text{CoO}$ ，氧化镍 $\text{NiO}$ ，氧化锰和硒化合物的组分，所述的全部组分之和至少为99。

6 % (重量)。

2、如权利要求1 所述的折射率高于1.52 的晶体无铅玻璃,其特征在于,其组成中具有含量为0.0001 至0.75 % (重量)的硫酸盐 $\text{SO}_4^{2-}$ 和0.001 至0.5 % (重量)的氯化物 $\text{Cl}^-$ 。

3、如权利要求1 或2 所述的折射率高于1.52 的晶体无铅玻璃,其特征在于,其组成中具有至少一种选自如下含量的化合物:0.0001 至0.2 % (重量)的氧化铒 $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,0.0001 至0.2 % (重量)的氧化钕 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,0.001 至0.2 % (重量)的氧化铈 $\text{CeO}_2$ ,0.000005 至0.0005 % (重量)的氧化钴 $\text{CoO}$ ,0.00001 至0.005 % (重量)的氧化镍 $\text{NiO}$ ,以重计数氧化锰表示的0.001 到0.200 % (重量)的氧化锰 $\text{MnO}_2$ ,以及以重计数硒化合物表示的0.00001 至0.005 % (重量)的硒的组分。

4、如权利要求1 至3 所述的折射率高于1.52 的晶体无铅玻璃,其特征在于,其组成中具有至少一种选自如下含量的氧化物:0.05 至6 % (重量)的氧化钡 $\text{BaO}$ ,0.001 至5 % (重量)的氧化硼 $\text{B}_2\text{O}_3$ ,0.001 至1.5 % (重量)的氧化磷 $\text{P}_2\text{O}_5$ 以及0.001 至1.5 % (重量)的氧化锂 $\text{Li}_2\text{O}$ 。

5、如权利要求1 至3 或权利要求1 至4 所述的折射率高于1.52 的晶体无铅玻璃,其特征在于,其组成中具有至少一种选自如下含量的化合物:0.05 至5 % (重量)的二氧化锡 $\text{SnO}_2$ ,0.05 至2 % (重量)的氧化镧 $\text{La}_2\text{O}_3$ ,0.05 至10 % (重量)的氧化铋 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,0.001 至0.1 % (重量)

的氧化钼 $\text{MoO}_3$  以及0.001 到0.5 % (重量)  
的氧化钨 $\text{WO}_3$ 。

## 说 明 书

### 折射率高于1.52的无铅晶体玻璃

本发明涉及折射率高于1.52的无铅晶体玻璃，该玻璃用于人工和机器制造实用玻璃器皿，特别是那些具有豪华特征，高的光泽和透光性的玻璃器皿。该种玻璃含有二氧化硅 $\text{SiO}_2$ ，氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，二氧化锆 $\text{ZrO}_2$ ，二氧化铪 $\text{HfO}_2$ ，二氧化钛 $\text{TiO}_2$ ，氧化钙 $\text{CaO}$ ，氧化镁 $\text{MgO}$ ，氧化锌 $\text{ZnO}$ ，氧化钾 $\text{K}_2\text{O}$ ，氧化钠 $\text{Na}_2\text{O}$ ，三氧化二锑 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，三氧化二铁 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，硫酸盐、氯化物以及至少一种选自氧化铒 $\text{Er}_2\text{O}_3$ ，氧化钕 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ，氧化铈 $\text{CeO}_2$ ，氧化钴 $\text{CoO}$ ，氧化镍 $\text{NiO}$ ，氧化锰以及硒化合物的组分。

A. Smrček 在 the journal Sklar a keramik 38, (1988), p. 286-294 中指出，那些强调低的价格的所谓廉价晶体玻璃，其折射率在约1.51这一值左右波动，一些制造商在其中使用了氧化钡 $\text{BaO}$ 和氧化铅 $\text{PbO}$ ，但是使用量很少。这种特殊的晶体玻璃类型已表明可以得到更加精致的制品，其折射率被控制并被保持在接近1.52。通过添加氧化钡 $\text{BaO}$ 、氧化锌 $\text{ZnO}$ ，以及视情况而定，甚至较小量的氧化铅 $\text{PbO}$ ，正如例如自1987年起的德国专利No. 2839645所述的，该专利的玻璃含有如下成分（重量百分数）：二氧化硅 $\text{SiO}_2$  65至75，氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.1至2，氧化钙 $\text{CaO}$  2至12，氧化镁 $\text{MgO}$  0

至8，氧化钠 $\text{Na}_2\text{O}$  7至15，氧化钾 $\text{K}_2\text{O}$  0至10，氧化锂 $\text{Li}_2\text{O}$  0至3，氧化钡 $\text{BaO}$  1至6，氧化锌 $\text{ZnO}$  0.2至3，氧化铅 $\text{PbO}$  0至10以及二氧化钛 $\text{TiO}_2$  0.2至5。本发明覆盖了这一化学组成，除了二氧化钛 $\text{TiO}_2$ ，与现有的大多数晶体玻璃制造使用了氧化铅含量 $\text{PbO} \geq 24\%$ （重量）相比，本发明的这种类型的晶体玻璃的制造不使用铅和高含量的铅。还有必要参考已公开的1986年日本专利申请No. 61270234，虽然该申请涉及的是荧光灯的玻璃类型，但其组分与晶体玻璃类似。该发明的玻璃类型包含重量百分数为65至75的二氧化硅 $\text{SiO}_2$ ，1至2.5的氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，0.001至0.02的三氧化二铁 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，10至18的氧化钠 $\text{Na}_2\text{O}$ ，0至2的氧化钾 $\text{K}_2\text{O}$ ，其中氧化钠和氧化钾之和在10至18的范围内，1至10的氧化钙 $\text{CaO}$ ，0.5至6的氧化镁 $\text{MgO}$ ，其中氧化钙和氧化镁之和在2至15的范围内，0.1至2的氧化钡，1至3的氧化硼 $\text{B}_2\text{O}_3$ ，以及0.2至2的三氧化锑 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，其中氧化钡、氧化硼和氧化锑之和在1.4至6%（重量）的范围内。

对于那些具有豪华特征、且又是主要以切割来装饰的产品来说，在需要折射率值大于等于1.545的情况下，使用铅以及高铅晶体玻璃类型。目前，玻璃的无害卫生特性是优先考虑的，特别是考虑到其浸出液中铅和钡的含量，同样重要的是空气的纯度及其影响。关于这样一个事实，即在那些特殊晶体玻璃类型的制造中，所期望的折射率值的升高很大程度上是由于氧化铅和氧化钡含量的增加，上面所说的所需的卫生特性很难减少

这类玻璃的制造中的溶解问题。

上述的不足之处可以通过公开的捷克斯洛伐克专利申请No. 1344-91 (相当于欧洲专利申请No. 92909183.3) 加以改进, 所推荐的晶体无铅玻璃的化学组成与下述一致: 重量百分数为50至65的二氧化硅 $\text{SiO}_2$ , 0.1至1.0的二氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.5至1.7的二氧化锆 $\text{ZrO}_2$ , 1.0至2.2的氧化钾 $\text{K}_2\text{O}$ 和/或氧化钠 $\text{Na}_2\text{O}$ , 2至10的氧化钙 $\text{CaO}$ 和/或氧化镁 $\text{MgO}$ , 和0.01至0.025的三氧化铁 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 以及下述含有0.1至1.0% (重量) 的氧化钡 $\text{BaO}$ , 氧化锌 $\text{ZnO}$ , 氧化硼 $\text{B}_2\text{O}_3$  以及氧化锂 $\text{Li}_2\text{O}$ 和痕量至1% (重量) 的三氧化铋 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  中的一种或其组合。作为更进一步的改进, 含有痕量至1% (重量) 的二氧化钛 $\text{TiO}_2$  和二氧化锡 $\text{SnO}_2$  中的个别化合物或其组合。

已公开的1991年欧洲专利申请No. 91121730.5 也给出了无铅锌-硅晶体玻璃的组成。该发明的玻璃含有重量百分数为65至70的二氧化硅 $\text{SiO}_2$ , 6至9的氧化钙 $\text{CaO}$ , 4至12的氧化钾 $\text{K}_2\text{O}$ , 4至12的氧化钠 $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.5到5的氧化硼 $\text{B}_2\text{O}_3$ , 4至7的氧化锌 $\text{ZnO}$ , 0.1至1的三氧化铋 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  以及1至6的二氧化锆 $\text{ZrO}_2$  和/或二氧化钛 $\text{TiO}_2$ 。

根据已公开的1988年日本专利申请No. 63147843, 二氧化锆 $\text{ZrO}_2$  可被用来作为一种耐化学玻璃的一种成分, 该种玻璃的组成 (重量百分数) 为: 63至67的二氧化硅 $\text{SiO}_2$ , 4至4.8的氧化硼 $\text{B}_2\text{O}_3$ , 4至5.5的氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0至

4 的二氧化钛 $\text{TiO}_2$ ，2.5 到3.6 的氧化镁 $\text{MgO}$ ，4.7 至8.7 的氧化钙 $\text{CaO}$ ，0 至5 的氧化钡 $\text{BaO}$ ，7.5 至13.9 的氧化钠 $\text{Na}_2\text{O}$ ，0 至2 的氧化钾 $\text{K}_2\text{O}$ ，其中氧化钠和氧化钾之和在8 至15.5 的范围内，0 至1 的三氧化铁 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  以及0 至5 的二氧化锆 $\text{ZrO}_2$ 。

下一组是由除二氧化锆 $\text{ZrO}_2$  以外还含有氧化锶 $\text{SrO}$  的一些发明所组成。根据1977 年美国专利No. 4065317，这一类型包括强耐化学玻璃，这种玻璃适用于制药目的、科学和生物领域。这种玻璃的组成为（摩尔百分数）75 至82 的二氧化硅 $\text{SiO}_2$ ，2 至8 的二氧化锆 $\text{ZrO}_2$ ，1 至5 的氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，2 至10 的 $\text{Na}_2\text{O}$ ，2 至10 的氧化钾 $\text{K}_2\text{O}$ ，2 至10 的氧化锶 $\text{CaO}$ ，2 至10 的氧化锶 $\text{SrO}$ ，2 至10 的氧化钡 $\text{BaO}$ ，而不含有氧化硼 $\text{B}_2\text{O}_3$ 。根据1991 年的欧洲专利申请No. 405579，氧化锶 $\text{SrO}$  还在包装玻璃中作为一种组分使用，这种包装玻璃具有下述组分（重量百分数）：45 至70 的二氧化硅 $\text{SiO}_2$ ，5 至16 的二氧化锆 $\text{ZrO}_2$ ，10 至30 的碱金属氧化物，超过12 的二价金属氧化物，以及超过5 的三价金属氧化物，其中，作为碱金属的考虑钠 $\text{Na}$ ，钾 $\text{K}$  或锂 $\text{Li}$ ；镁 $\text{Mg}$ ，钙 $\text{Ca}$ ，锶 $\text{Sr}$ ，锌 $\text{Zn}$  或钡 $\text{Ba}$  被归为二价金属；铝 $\text{Al}$ ，铁 $\text{Fe}$  或硼 $\text{B}$  归为三价金属。氧化锶 $\text{SrO}$  还在1972 年USSR 专利No. 330119 的包装玻璃中作为一种组分。其完整的组分如下（重量百分数）：68 至73 的二氧化硅 $\text{SiO}_2$ ，1.8 至4.5 的氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，0.02 至1.5 的三氧化铁 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，0.5 至4



的氧化镁 $\text{MgO}$ ，4 至9.5 的氧化钙 $\text{CaO}$ ，2 至5.2 的氧化锶 $\text{SrO}$ ，1.1 至1.3 的氧化钠 $\text{Na}_2\text{O}$ ，0.5 至2 的氧化钾 $\text{K}_2\text{O}$ 以及0.2 至2 的二氧化锆 $\text{ZrO}_2$ 。

根据已公开的1976 年日本专利申请No. 51055310，二氧化锆 $\text{ZrO}_2$  被包含在手表表盖玻璃中，其组成（重量百分数）在如下范围内变化：4 至10 的氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，0 至5 的氧化镁 $\text{MgO}$ ，10 至20 的氧化钠 $\text{Na}_2\text{O}$ ，2 至10 的氧化钾 $\text{K}_2\text{O}$ ，0 至10 的氧化硼 $\text{B}_2\text{O}_3$ 。其实际组成包含（重量百分数）：65 的二氧化硅 $\text{SiO}_2$ ，4 的氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，0.017 的三氧化铁 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，0.55 的二氧化钛 $\text{TiO}_2$ ，0.7 的氧化镁 $\text{MgO}$ ，3.96 的二氧化锆 $\text{ZrO}_2$ ，0.65 的三氧化砷 $\text{As}_2\text{O}_3$ ，10 的氧化钠 $\text{Na}_2\text{O}$ ，9.5 的氧化钾 $\text{K}_2\text{O}$ ，3.62 的氧化硼 $\text{B}_2\text{O}_3$  以及3.92 的氧化锌 $\text{ZnO}$ 。

根据捷克斯洛伐克专利申请No. 1344-91（对应于欧洲专利申请No. 92909183.3）的概述部分中提及的无铅晶体玻璃类型被选用于人工和机器制的普通类的或用雕刻、切割或其他装饰技术装饰实用玻璃器皿。这些玻璃类型主要可被化学方法很好的抛光，该玻璃适合于上述所有的用金刚石工具所作的切割。

本发明涉及一种晶体无铅玻璃组合物，该玻璃具有高于1.52 的折射率，且含有50 至75%（重量）的二氧化硅 $\text{SiO}_2$ ，0.05 至10%（重量）的氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，0.05 至15%（重量）的二氧化锆 $\text{ZrO}_2$ ，0.001 至2.5%（重量）的二氧化

铪  $\text{Hf O}_2$  , 0 . 0 0 1 至 5 % (重量) 的二氧化钛  $\text{Ti O}_2$  , 2 至 9 % (重量) 的氧化钙  $\text{Ca O}$  , 0 . 0 0 1 至 6 % (重量) 的氧化镁  $\text{Mg O}$  , 0 . 0 5 至 1 0 % (重量) 的氧化锌  $\text{Zn O}$  , 0 . 1 至 1 0 % (重量) 的氧化钾  $\text{K}_2 \text{O}$  , 5 至 1 6 % (重量) 的氧化钠  $\text{Na}_2 \text{O}$  , 0 . 0 5 至 2 . 5 % (重量) 的三氧化铟  $\text{Sb}_2 \text{O}_3$  以及以三氧化二铁  $\text{Fe}_2 \text{O}_3$  表示的在 0 . 0 0 5 至 0 . 0 3 5 % (重量) 范围内的总铁含量, 同时, 这种玻璃进一步含有 0 . 0 0 0 1 至 1 . 2 5 % (重量) 硫酸盐  $\text{SO}_4^{2-}$  和氯化物  $\text{Cl}^-$  , 且 0 . 0 0 0 0 0 5 到 0 . 8 1 0 5 % (重量) 的至少一种选自氧化铒  $\text{Er}_2 \text{O}_3$  , 氧化钕  $\text{Nd}_2 \text{O}_3$  , 氧化铈  $\text{Ce O}_2$  , 氧化钴  $\text{Co O}$  , 氧化镍  $\text{Ni O}$  , 氧化锰和硒化合物。在任何情况下, 所有这些组分的总和至少为 9 9 . 6 % (重量) 。

鉴于杂质的最大值为 0 . 4 % (重量) , 在普通玻璃原料中所携带的所有这些化合物可以是, 例如, 氧化锶  $\text{Sr O}$  , 氧化铅  $\text{Pb O}$  , 氧化镉  $\text{Cd O}$  , 氧化铜  $\text{Cu O}$  , 三氧化砷  $\text{As}_2 \text{O}_3$  , 三氧化镨  $\text{Pr}_2 \text{O}_3$  , 氧化钐  $\text{Sm}_2 \text{O}_3$  , 氧化铬  $\text{Cr}_2 \text{O}_3$  , 氧化钒  $\text{V}_2 \text{O}_5$  , 三氧化铀  $\text{UO}_3$  , 二氧化钍  $\text{Th O}_2$  , 氟化物, 等。

当有在 0 . 0 0 0 1 至 0 . 7 5 % (重量) 的硫酸盐 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 以及在 0 . 0 0 1 至 0 . 5 % (重量) 的氯化物  $\text{Cl}^-$  的存在下, 通过三氧化铟  $\text{Sb}_2 \text{O}_3$  或者如果需要通常在玻璃窑中与硝酸盐一起加入 *antimony* 会使玻璃精炼更加加强。

在如下述组成的组中的至少一种组分的存在下, 可获得高的透光性和完美的明亮澄清性, 它们是: 0 . 0 0 0 1 到 0 . 2 % (重量) 的氧化铒  $\text{Er}_2 \text{O}_3$  , 0 .

0.001 至 0.2 % (重量) 的氧化钕  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 0.001 至 0.2 % (重量) 的氧化铈  $\text{CeO}_2$ , 0.00005 至 0.0005 % (重量) 的氧化钴  $\text{CoO}$ , 0.00001 至 0.005 % (重量) 的氧化镍  $\text{NiO}$ , 0.001 至 0.200 % (重量) 以重计数 (re-count) 氧化锰表示的氧化锰  $\text{MnO}_2$ , 以及 0.00001 至 0.005 % (重量) 的以重计数 (re-count) 硒化合物表示的硒。

玻璃的实用性及技术性能, 特别是其可熔性以及部分地其折射率、其耐化学性和液相线温度将在如下述组成的组中的至少一种氧化物的存在下得到很好地改善, 这些氧化物是: 0.05 至 6 % (重量) 的氧化钡  $\text{BaO}$ , 0.001 至 5 % (重量) 的氧化硼  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 0.001 至 1.5 的氧化磷  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 以及 0.001 至 1.5 % (重量) 的氧化锂  $\text{Li}_2\text{O}$ 。

关于折射率部分地关于平均色散和表面张力的进一步改进, 有效地可使这种玻璃含有如下述组成的组中的至少一种氧化物, 它们是: 0.05 至 5 % (重量) 的二氧化锡  $\text{SnO}_2$ , 0.05 至 2 % (重量) 的氧化镧  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 0.05 至 10 % (重量) 的氧化铋  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0.001 至 0.1 (重量) 的氧化钼  $\text{MoO}_3$ , 以及 0.001 至 0.5 % (重量) 的氧化钨  $\text{WO}_3$ 。

这种类型的玻璃主要优点是用金刚石、金刚砂、电铝石 (electrite) 工具时具有的好的切割和雕刻性能, 用化学或机械方法时具有好的抛光性能, 优异的光学特性, 特别是高透光性和完善的明亮澄清性。从晶体玻璃类型的方面来看, 其优异的耐化学性能也是

重要的，可以认为其可比较的或更优越的熔融、精炼、成型及冷却温度以及方便的结晶特性也是有利的。但其重要的优点存在于其不含有对卫生和环境有害的氧化铅之中。在其熔融过程中不挥发出不利环境的氧化铅和砷，而这些正是铅晶体玻璃的制造过程中所使用的。由于它是完全不含铅的并且是作为所有的实用玻璃以及继而作为饮料瓶和家用使用，其所包含的显著的优点是没有不希望的以及有害健康的氧化铅进入浸出液中。

本发明的无铅晶体玻璃具有高于1.52的折射率，可用于人工或机器生产实用玻璃，制造普通类的且特别是采用雕刻、切割及进一步装饰的装饰性设计产品。这种类型的玻璃也可以作为有色玻璃的基础。这种玻璃对于其浸出液中有害性物质的含量而言是卫生无害的，其光泽能与含铅晶体玻璃相媲美。

本发明的玻璃可用于制造家庭和旅馆用玻璃制品，如小杯子，平底无脚酒杯，玻璃水瓶，碗以及用于装饰目的的各种形状和大小的容器，如花瓶、碟子等，还包括用于艺术设计和艺术品。

#### 实施例

本发明将通过如下实施例进行详细说明：

实施例编号	1	2	3	4
玻璃组分	含量 (重量百分数)			
二氧化硅 $\text{SiO}_2$	63.883	64.857	63.170	64.363
氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.108	0.117	1.800	0.117
二氧化锆 $\text{ZrO}_2$	7.522	6.111	5.820	5.081

二氧化铪 $\text{HfO}_2$	0.233	0.189	0.180	2.219
二氧化钛 $\text{TiO}_2$	0.012	0.010	0.009	0.011
氧化钙 $\text{CaO}$	5.500	6.500	5.800	6.500
氧化镁 $\text{MgO}$	0.087	0.103	4.072	0.103
氧化锌 $\text{ZnO}$	3.000	5.500	2.500	3.000
氧化钾 $\text{K}_2\text{O}$	6.000	4.000	4.000	4.000
氧化钠 $\text{Na}_2\text{O}$	13.000	12.000	12.000	12.000
三氧化锑 $\text{Sb}_2\text{O}_3$	0.500	0.500	0.500	0.500
由三氧化铁 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表示的铁含量	0.015	0.015	0.018	0.015
硫酸盐 $\text{SO}_4^{2-}$	0.004	0.003	0.003	0.004
氯化物 $\text{Cl}^-$	0.086	0.029	0.078	0.043
氧化铒 $\text{Er}_2\text{O}_3$	0.040	-	0.042	0.044
氧化钕 $\text{Nd}_2\text{O}_3$	0.010	-	0.008	-
氧化钴 $\text{CoO}$	0.00003	0.00005	0.00003	0.00004
以氧化锰 $\text{MnO}_2$ 含 量表示的氧化锰	-	0.066	-	-
氧化硼 $\text{B}_2\text{O}_3$	-	-	-	2.000

---

$\Sigma$ 组分	100.000	100.000	100.000	100.000
-------------	---------	---------	---------	---------

589.3nm的

折射率	1.5469	1.5456	1.5454	1.5450
$t_{\log \tau -2}$ [°C]	1444	1470	1447	1426
$t_{\log \tau -3}$ [°C]	1202	1222	1219	1194
$t_{\log \tau -4}$ [°C]	1050	1068	1076	1050
$t_{\log \tau -7.65}$ [°C]	765	776	803	774
$t_{\log \tau -13}$ [°C]	578	585	620	593

$t_{10g\% - 14.5} [^{\circ}\text{C}]$	542	550	587	558
$t_{液相线} [^{\circ}\text{C}]$	930	960	960	915

抗水解性 (hydrolitical resistance)

HCl [C=0.01 mol

$\cdot 1^{-1}$ ], ml      0.60      0.40      0.40      0.32

实施例编号	5	6	7	8
玻璃组分	含量 (重量百分数)			
二氧化硅 $\text{SiO}_2$	70.739	61.632	64.015	71.497
氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$	2.000	0.063	0.065	0.125
二氧化锆 $\text{ZrO}_2$	0.970	6.275	7.178	1.096
二氧化铪 $\text{HfO}_2$	0.030	1.225	0.222	0.034
二氧化钛 $\text{TiO}_2$	0.027	1.000	0.011	0.027
氧化钙 $\text{CaO}$	7.640	6.000	5.000	6.640
氧化镁 $\text{MgO}$	0.020	0.016	0.013	0.018
氧化锌 $\text{ZnO}$	1.500	1.500	5.000	3.500
氧化钾 $\text{K}_2\text{O}$	3.400	5.800	4.500	3.600
氧化钠 $\text{Na}_2\text{O}$	12.570	13.000	12.000	12.570
三氧化锑 $\text{Sb}_2\text{O}_3$	0.600	0.500	0.500	0.600
由三氧化铁 $\text{Fe}_2\text{O}_3$				
表示的铁含量	0.008	0.008	0.010	0.008
硫酸盐 $\text{SO}_4^{2-}$	0.225	0.300	0.003	0.225
氯化物 $\text{Cl}^-$	0.043	0.131	0.040	0.038
氧化铒 $\text{Er}_2\text{O}_3$	0.020	0.050	0.085	0.022
氧化钕 $\text{Nd}_2\text{O}_3$	0.008	-	-	-
氧化铈 $\text{CeO}_2$	-	-	0.008	-

氧化钴CoO	0.000015	0.00005	-	0.00002
氧化镍NiO	-	-	-	0.0003
氧化硼B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	1.000	-
氧化锂Li <sub>2</sub> O	0.200	-	-	-
氧化锡SnO <sub>2</sub>	0	0.500	-	-
氧化铋Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2.000	-	-
氧化钼MoO <sub>3</sub>	-	-	0.050	-
氧化钨WO <sub>3</sub>	-	-	0.300	-

---

Σ组分	100.000	100.000	100.000	100.000
-----	---------	---------	---------	---------

589.3nm的

折射率	1.5204	1.5519	1.5408	1.5200
t <sub>log η -2</sub> [°C]	1466	1423	1453	1473
t <sub>log η -3</sub> [°C]	1194	1191	1209	1200
t <sub>log η -4</sub> [°C]	1027	1046	1057	1032
t <sub>log η -7.65</sub> [°C]	717	770	769	721
t <sub>log η -13</sub> [°C]	520	588	581	523
t <sub>log η -14.5</sub> [°C]	484	555	547	487
t <sub>液相线</sub> [°C]	920	895	897	920

抗水解性 (hydrolitica1 resistance)

HCl [C=0.01 mol

• l <sup>-1</sup> ], ml	0.51	0.75	0.34	0.62
-------------------------	------	------	------	------

实施例中对于t<sub>log η -2</sub>为熔融温度,  
t<sub>log η -4</sub>对应加工温度 (working temperature), t<sub>log η -7.65</sub>对应软

化点温度,  $t_{10\pm 7-13}$  为较高退火温度 (Upper annealing temperature),  $t_{10\pm 7-14.5}$  对应较低退火温度 (Lower annealing temperature)。

以每毫升中0.01 摩尔盐酸的消耗来表示的抗水解性值显示上述所有的玻璃能够满足所需的耐水解第三级的分级条件。通过升高所述玻璃中二氧化锆 $ZrO_2$ 、二氧化铪 $HfO_2$  和氧化锌 $ZnO$  的含量, 能够给出耐水解第二级的分级条件。

根据本发明给出的无铅玻璃类型的组分, 同样也用于作为有色玻璃类型的基本组分, 这些玻璃类型是采用常规的方法和已知的着色材料类型并且按目前已知的浓度组合的。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**